

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018034

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-427399
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

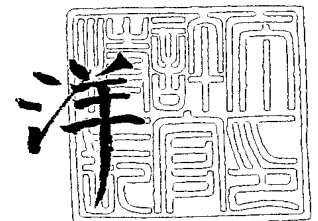
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 9]

出 願 人 T D K 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P06592
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/46
H01L 41/187

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 塚田 岳夫

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 東 智久

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 廣瀬 正和

【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 T D K株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097180
【弁理士】
【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】
【識別番号】 100099900
【弁理士】
【氏名又は名称】 西出 眞吾

【選任した代理人】
【識別番号】 100111419
【弁理士】
【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【選任した代理人】
【識別番号】 100117927
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐藤 美樹

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043339
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、
少なくとも Sr 、 Ln （ただし、 Ln はランタノイド元素）、 Bi 、 Ti および O を含
有し、 $\text{M}^{1+}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶（ M^{1+} は Sr および Ln で構成される元素）を
含むビスマス層状化合物を主成分とし、
副成分として、 Mn の酸化物を含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする圧
電セラミックス。

【請求項 2】

前記 $\text{M}^{1+}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶が、組成式 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Bi}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ で表され、前記組成式中の x が $0.01 \leq x \leq 0.50$ 、 y が $3.80 \leq y \leq 4.50$ である請求項 1 に記載の圧電セラミックス。

【請求項 3】

前記 Mn の酸化物の含有量が、 MnO 換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%である請求項 1 また
は 2 に記載の圧電セラミックス。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する圧電
素子。

【請求項 5】

24MHz における厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間
における Q （ $Q = |X|/R$ ； X はリアクタンス、 R はレジスタンス）の最大値 Q_{max}
が、8 以上である請求項 4 に記載の圧電素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電セラミックスおよび圧電素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスマス層状化合物を含む圧電セラミックス、該圧電セラミックスを圧電体とするレゾネータなどの圧電素子に関し、特に、厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスおよび圧電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電セラミックスは、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電セラミックスは、レゾネータやフィルター等の電子機器分野だけではなく、センサやアクチュエータといった電荷や変位を利用する製品等で幅広く使用されている。

【0003】

現在実用化されている圧電セラミックスの大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT($PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体)系や、正方晶系のPT($PbTiO_3$)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加し、様々な要求特性への対応が図られている。

【0004】

しかし、PZT系やPT系の圧電セラミックスは、実用的な組成ではキュリー点が $200\sim400^\circ\text{C}$ 程度のもが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまう。そのため、高温で使用される用途、例えば原子炉制御用センサなどには、適用不可能である。

【0005】

また、上記PZT系やPT系の圧電セラミックスは、酸化鉛(PbO)を $60\sim70$ 質量%程度と比較的多く含んでおり、この酸化鉛は、低温でも揮発性が高く、環境的な面からも好ましいものではない。

【0006】

上記問題の解決を目的とし、キュリー点が高く、酸化鉛を含有しない圧電セラミックスとして、ビスマス層状化合物を含有する圧電セラミックスが提案されている(たとえば特許文献1~3)。特許文献1には、 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ を主結晶相とし、BaとTiとの複合酸化物で構成される副結晶相を全重量中 $4\sim30$ モル%含有する圧電磁器(圧電セラミックス)が開示されている。特許文献2には、Sr、Bi、TiおよびLn(ランタノイド)を含有し、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物と、Mn酸化物とを含有する圧電セラミックスが開示されている。特許文献3には、 $M^{I\prime}$ ($M^{I\prime}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有し、 $M^{I\prime}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物を含有する圧電セラミックスが開示されている。

【0007】

圧電素子のひとつであるレゾネータは、インダクターとして使用されるため、レゾネータの圧電体として使用される圧電セラミックスには、 Q_{max} が大きいことが求められている。 Q_{max} とは、位相角の最大値を θ_{max} としたときの $\tan\theta_{max}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q(=|X|/R)$ の最大値である。なお、 Q_{max} は測定周波数により値が変化する性質があり、測定周波数が高くなると、 Q_{max} は低くなる傾向にある。

【0008】

しかし、特許文献1に開示されている圧電セラミックスは、電気機械結合係数 k_r の向上は達成されているものの、 Q_{max} については不十分であり、レゾネータの圧電体として使用可能な圧電特性を備えているとは言い難い。特許文献2に開示されている圧電セラミックスは、 Q_{max} は大きいものの、この Q_{max} は、厚み縦振動の基本波モードでの

Q_{max} である。

【0009】

特許文献3では、当該発明に係る圧電セラミックスの厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} の評価を行っているが、この評価は10MHz程度の比較的低い周波数で行われている。測定周波数が高くなるにつれ、圧電セラミックスの Q_{max} は小さくなる傾向があるので、特許文献3に記載の圧電セラミックスでは、近年、切望されている高周波化への対応が困難である。

【0010】

また、この特許文献3には、 $Sr_{0.9}La_{0.1}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含み、副成分としてMnOを含有する圧電セラミックスが開示されている。しかし、この圧電セラミックスは、10MHz程度の比較的低い周波数においても、十分な Q_{max} が得られおらず、さらに測定周波数が高くなると、 Q_{max} は、さらに低下してしまうと考えられる。

【0011】

なお、この特許文献3には、錘状または針状の形状を持つセラミックス粒子（結晶粒）が記載されている。そして、長軸方向における平均粒子径（平均結晶粒径）も示されている。しかしながら、この長軸方向のみを考慮した平均粒子径は、粒子の1方向の長さのみを表すものであり、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、考慮されている訳ではない。

【0012】

また、圧電体の振動モードは、発振周波数によって変わり、理論的には圧電体の厚みが薄いほど共振周波数も高くなる。したがって、高周波数に対応するためには、圧電体を薄層化することが有効であるが、圧電体の薄層化には、物理的な限界がある。そこで、高周波へ対応するために、目的とする周波数以下で発振させ、その高調波、たとえば三次高調波を利用するという手法がとられており、さらなる高周波数化へ対応のため、より高い周波数での厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、優れた圧電特性、たとえば Q_{max} が高いことが求められている。

【0013】

【特許文献1】特開2000-159574号公報

【特許文献2】特開2000-143340号公報

【特許文献3】特開2001-192267号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、比較的高い周波数帯域（たとえば16～65MHz）における厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスおよび、このような圧電セラミックスを圧電体として有する圧電セラミックスレゾネータなどの圧電素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者等は、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の粒子径と、 Q_{max} との間で何らかの相関があるのではないかとこの前提の下に実験を進めたところ、焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径を所定範囲に制御することで、圧電セラミックスの Q_{max} の値を、低い周波数で測定したときはもとより、高い周波数で測定したときでも大きくすることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0016】

すなわち、本発明に係る圧電セラミックスは、
セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、

少なくともSr、Ln（ただし、Lnはランタノイド元素）、Bi、TiおよびOを含
有し、 $M^{I\ I}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶（ $M^{I\ I}$ はSrおよびLnで構成される元素）を

含むビスマス層状化合物を主成分とし、

副成分として、Mnの酸化物を含有し、かつ、

コード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0017】

本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径は、セラミックス粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定するコード長さ測定法によって測定される。このコード長さ測定法においては、セラミックス粒子を球と仮定して平均粒子径を測定するため、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、平均粒子径に反映される。

【0018】

本発明者等は、実験により、コード長さ測定法により測定した平均粒子径と Q_{max} との間には、一定の相関関係があること、すなわち焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径が小さすぎても、大きすぎても Q_{max} が小さくなるという関係を見出した。一方、特許文献3に記載されているような、長軸方向のみを考慮した平均粒子径と、 Q_{max} との間には、上述したような一定の相関関係を見出すことができなかった。この理由については、必ずしも明らかではないが、長軸方向のみを考慮した平均粒子径においては、その平均粒子径の値が、セラミックス粒子の実際の粒子形状を反映していないためによると考えられる。

【0019】

本発明において、 $\text{M}^{\text{I I}} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ 型結晶 ($\text{M}^{\text{I I}}$ はSrおよびLnで構成される元素)は、 $\text{M}^{\text{I I}} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ 付近の組成であれば良く、これらから偏倚していても良い。たとえば、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から若干ずれても良いし、 $\text{M}^{\text{I I}}$ サイトを主に置換していると考えられるSrおよびLnは、一部が他のサイトを置換していても良い。

【0020】

また、本発明の圧電セラミックスは、 $\text{M}^{\text{I I}} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物を主成分としており、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくてもよく、たとえば異相を含んでいてもよい。

【0021】

好ましくは、前記 $\text{M}^{\text{I I}} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ 型結晶が、組成式 $(\text{Sr}_{1-x} \text{Ln}_x) \text{Bi}_y \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ で表され、前記組成式中の x が $0.01 \leq x \leq 0.50$ 、 y が $3.80 \leq y \leq 4.50$ である。

【0022】

好ましくは、前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%である。

【0023】

本発明の圧電セラミックスは、好ましくは、以下の条件に制御された焼成工程を経て製造される。

焼成温度は、 $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。

焼成時間は、 $1 \sim 8$ 時間程度であることが好ましい。

焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にあるため、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。

【0024】

本発明に係る圧電素子は、上記記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。圧電素子としては、特に限定されないが、圧電セラミックスレゾネータ、フィルター、センサ、アクチュエータなどが例示される。

【0025】

本発明に係る圧電素子は、たとえば $16 \sim 65 \text{MHz}$ といった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間におけるQ (Q

$= |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス) の最大値 Q_{max} を大きくすることができる。

【0026】

たとえば、16～25 MHz 程度における Q_{max} を、好ましくは 8 以上、25～40 MHz 程度における Q_{max} を、好ましくは 7 以上、45～55 MHz 程度における Q_{max} を、好ましくは 6.5 以上、55～65 MHz 程度における Q_{max} を、好ましくは 6 以上とすることができる。

【0027】

本発明に係る圧電素子においては、好ましくは、24 MHz における厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{max} が、8 以上であり、さらに好ましくは 9 以上である。

【0028】

24 MHz における厚み縦振動の三次高調波モードにおける使用用途としては、HDD 制御 IC 用やプリンター制御 IC 用等が挙げられ、本発明の圧電素子は、これらの用途に好適に用いることができる。当該用途に使用する場合には、好ましくは、24 MHz における厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} が 8 以上である圧電素子が求められる。

【0029】

Q_{max} とは、位相角の最大値を θ_{max} としたときの $\tan \theta_{max}$ である。すなわち、 X をリアクタンス、 R をレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q (= |X|/R)$ の最大値である。 Q_{max} が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【発明の効果】

【0030】

上述した特許文献 3 で示すように、比較的低い周波数帯域での使用を前提として、圧電セラミックスを構成する焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径を、長軸方向についてのみ調整した場合、これをそのままの状態の高い周波数帯域で使用すると、十分に大きな Q_{max} の値が得られないことが多い。特に、特許文献 3 においては、 Sr を含むビスマス層状化合物と、 Mn の化合物とを含有する圧電セラミックスは、10 MHz 程度と低い周波数において、 Q_{max} が、7.6 と低い値となっている。

【0031】

これに対し、本発明に係る圧電セラミックスは、 Sr を含むビスマス層状化合物と、 Mn の化合物とを含有する特定組成を有し、かつ平均粒子径が所定範囲に制御されているセラミックス粒子を有している。このため、圧電セラミックスの、たとえば 16～65 MHz といった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された Q_{max} の値を大きくすることができる。たとえば、24 MHz における Q_{max} の値を、好ましくは、8 以上とすることができる。その結果、近年、切望されている高周波数帯域での使用が期待できる。

【0032】

本発明に係る圧電素子は、上記圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。このため、比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された Q_{max} の値が大きく、高周波数帯域で使用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図 1 は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの斜視図、

図 2 は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの断面図、

図 3 は本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径の測定方法を説明するための図、

図 4 は本発明の実施例における実施例 1 の圧電セラミックスの圧電体層の SEM 写真、

図 5 は本発明の実施例における実施例 1 のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} と

の関係を示すグラフ、

図 6 は本発明の実施例における実施例 2 のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフ、

図 7 は本発明の実施例における実施例 3 のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフ、

図 8 は本発明の実施例における実施例 4 のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフである。

【0034】

圧電セラミックスレゾネータ

図 1 および図 2 に示すように、本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータ 1 は、圧電体層 2 が、2 つの振動電極 3 に挟まれた構成のレゾネータ素子本体 10 を有する。振動電極 3 は、圧電体層 2 の上面の中央に形成され、同様に、下面にも形成される。レゾネータ素子本体 10 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、縦 1.0 ~ 4.0 mm × 横 0.5 ~ 4.0 mm × 高さ 50 ~ 300 μ m 程度である。

【0035】

圧電体層 2 は、本発明の圧電セラミックスを含有する。

本発明の圧電セラミックスは、セラミックス粒子を有する。

セラミックス粒子は、ビスマス層状化合物を含有する主成分と、副成分として、少なくとも Mn の酸化物を含有する。

【0036】

上記ビスマス層状化合物は、擬ペロブスカイト構造層が一对の Bi および O の層の間にサンドイッチされているような層状構造を有する。ビスマス層状化合物は、少なくとも Sr、Ln (ただし、Ln はランタノイド元素)、Bi、Ti および O を含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶 (M^{II} は Sr および Ln で構成される元素) を含む。 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶は、組成式 $(Sr_{1-x}Ln_x)Bi_yTi_4O_{15}$ で表されることが好ましい。なお、本発明において、酸素 (O) 量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0037】

上記組成式中の x は、 $0.01 \leq x \leq 0.50$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.30$ である。x は Ln の原子数を表す。Ln は、 Q_{max} を向上させる効果がある。ここで、Ln はランタノイド元素を表しており、ランタノイド元素は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu であり、これらの中で特に、La、Pr、Ho、Gd、Sm および Er から選ばれる少なくとも 1 種の元素が好ましい。x の値が小さ過ぎると Q_{max} が低くなる傾向にあり、同様に、大き過ぎても Q_{max} が低くなる傾向にある。なお、本実施形態では、 Q_{max} は、24 MHz における厚み縦振動の三次高調波モードでの値を意味している。

【0038】

前記組成式中の y は、 $3.80 \leq y \leq 4.50$ であることが好ましく、さらに好ましくは $3.90 \leq y \leq 4.20$ である。y は Bi の原子数を表す。y を上記範囲とすることにより、機械的品質係数 (Q_m) を向上させることができる。y の値が小さ過ぎると、焼結性が悪化し、 Q_{max} が低下する傾向にあり、大き過ぎると、電気抵抗が低下するため、分極が困難になり、 Q_{max} が低下する傾向にある。

【0039】

Mn の酸化物の含有量は、MnO 換算で 0.1 ~ 1.0 重量% であることが好ましく、さらに好ましくは 0.3 ~ 0.7 重量% である。Mn の酸化物の含有量が少な過ぎると、 Q_{max} が低くなる傾向にあり、多過ぎると、絶縁抵抗が低下し、分極が困難になる傾向にある。

【0040】

また、上記セラミックス粒子には、不純物または微量添加物として、上記以外の化合物、たとえば、Ca、Sn、Mo、W、Y、Zn、Sb、Si、Nb、Taの各元素の酸化物等が含有されていても良い。なお、この場合の含有量は、各元素の酸化物換算で圧電セラミックス全体の0.01重量%以下であることが好ましい。

【0041】

本発明では、セラミックス粒子が、 $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ の平均粒子径を持つ点に特徴がある。セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、圧電セラミックスの、比較的高い周波数帯域（たとえば $16 \sim 65 \text{MHz}$ ）における厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を大きくすることができる。本発明者等は、セラミックス粒子の平均粒子径が小さ過ぎると Q_{max} が低下する傾向にあり、また、大き過ぎても Q_{max} が低下する傾向にあることを、見出した。本発明者等の知見によると、この傾向は、測定周波数が比較的低い場合（たとえば 10MHz ）よりも、測定周波数を比較的高くした場合（たとえば $16 \sim 65 \text{MHz}$ ）において、より顕著である。

【0042】

なお、セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を大きくすることができる理由については、必ずしも明らかではないが、以下の理由によるためであると考えられる。

すなわち、セラミックス粒子の平均粒子径を上記所定範囲とすることにより、セラミックス粒子1粒子当たりの圧電セラミックス焼結体内の空孔体積の制御、および焼結体内における空孔の分布の均一化が、可能となるためであると考えられる。

【0043】

平均粒子径の下限は、 $0.8 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.9 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $1.20 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.50 \mu\text{m}$ 以上である。また、平均粒子径の上限は、 $4.7 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $4.6 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $4.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3.7 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3.50 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3.30 \mu\text{m}$ 以下である。

【0044】

なお、本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径は、以下に説明するコード長さ測定法により測定する。コード長さ測定法においては、セラミックス粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定する。図3は、本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径の測定方法を説明するための図である。

【0045】

まず、圧電セラミックスから構成される圧電体層2を、圧電体層2を切断し、その切断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）によりSEM写真を撮影する。次に、撮影したSEM写真上に、図3に示すように直線を引き、その直線上に存在する粒子の数（粒子数； n ）と、その直線上に存在する各粒子について、その直線が粒子を通過する距離（コード長； $L3$ ）を求める。次に、各粒子のコード長（ $L3$ ）の合計（ $\Sigma L3$ ）を求め、コード長の合計（ $\Sigma L3$ ）を粒子数（ n ）で除すことにより平均コード長（ $L3(\text{ave})$ ； $L3(\text{ave}) = \Sigma L3 / n$ ）を求める。次に、上記にて求めた平均コード長（ $L3(\text{ave})$ ）に定数 k （ $k=1.5$ ）を乗じることにより平均粒子径（ $G(\text{ave})$ ； $G(\text{ave}) = L3(\text{ave}) \times 1.5$ ）を求める。ここで、定数 $k=1.5$ は、セラミックス粒子の形状を球と仮定するために乗じる定数である。なお、図3においては、直線を1本しか引かなかったが、平均粒子径を測定する際には、通常、1枚のSEM写真について、複数の直線を引き、その直線上に存在する粒子について粒子径の測定を行う。

【0046】

また、図3より明らかなように、SEM写真上に引いた直線の方角と、セラミックス粒子の長軸の方角とは、必ずしも一致せず、直線とセラミックス粒子とは、通常、任意の方角で交わる。そのため、コード長さ測定法においては、各粒子について、任意の方角で粒子径を測定することになり、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、より反映された平均粒子径となる。

【0047】

本発明においては、セラミックス粒子を、上記所定組成で構成され、かつ、 $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ の平均粒子径を持つセラミックス粒子とするため、厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータを得ることができる。本発明では、このようなセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用するため、 24 MHz における厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることができる。

【0048】

圧電体層2の厚さは、特に限定されないが、通常 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。

【0049】

振動電極3に含有される導電材は特に限定されないが、たとえば、Agなどを使用できる。また、振動電極3の形状は、特に限定されないが、本実施形態においては、 $\phi 0.5 \sim 3.0 \text{ mm}$ 程度の円形であることが好ましく、厚みは、通常 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。

【0050】

圧電セラミックスレゾネータの製造方法

本実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、圧電セラミックス原料粉末を造粒し、その後、プレス成形し、焼成を行い圧電体層を作製し、圧電体層を分極処理し、真空蒸着法やスパッタリング法により振動電極を形成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0051】

まず、圧電セラミックス原料粉末を構成する主成分原料と副成分原料とを準備する。

主成分原料は、上記したビスマス層状化合物を構成する各元素の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用できる。副成分原料は、上記した各副成分の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用できる。また、焼成後に酸化物となる化合物としては、たとえば炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等が挙げられる。各主成分原料および副成分原料の平均粒径は、 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0052】

次いで、主成分原料と副成分原料とをボールミル等により湿式混合する。

【0053】

次いで、湿式混合を行った原料粉末を、必要に応じて仮成形し、仮焼することにより仮焼物を得る。本実施形態においては、上記仮焼物は、 $\text{M}^{11}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶（ M^{11} はSrおよびLnで構成される元素）を含むビスマス層状化合物と、Mnの酸化物および／または焼成後にMnの酸化物になる化合物とを含有する。

【0054】

仮焼の条件としては、仮焼温度は、好ましくは $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 、仮焼時間は、好ましくは1～3時間程度である。仮焼温度が低過ぎると、化学反応が不十分となる傾向にあり、仮焼温度が高過ぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる傾向にある。仮焼は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

【0055】

次いで、仮焼により得られた仮焼物をスラリー化し、微粉碎を行った後、スラリーを乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を得る。微粉碎は、たとえばボールミル等により湿式粉碎により行うことができる。このとき、スラリーの溶媒として、水もしくはエタノールなどのアルコール、または水とエタノールとの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0056】

上述した微粉碎は、得られる圧電セラミックス原料粉末の個数積算分布における50%径（D50径）が、好ましくは $0.35 \sim 1.90 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.40 \sim 1$

・ $83\mu\text{m}$ となるように行うことが望ましい。なお、 $D50$ 径は、たとえばレーザー光回折法などによって測定可能である。

【0057】

次に、上記にて得られた圧電セラミックス原料粉末に必要な応じてバインダーを添加して、造粒し、その後、プレス成形することにより成形体を得る。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに分散剤を添加したもの、エチルセルロースなど、一般的に用いられる有機バインダーを挙げることができる。また、プレス成形する際の加重は、たとえば $100\sim400\text{MPa}$ とすることができる。

【0058】

次いで、成形体について、脱バインダー処理を行う。この脱バインダー処理は、 $300\sim700^\circ\text{C}$ の温度で $0.5\sim5$ 時間程度行うことが好ましい。脱バインダー処理は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

【0059】

脱バインダー処理を行ったのち、焼成を行い圧電セラミックスの焼結体を得る。焼成は、以下の条件で行うことが好ましい。すなわち、焼成温度は、 $1050\sim1250^\circ\text{C}$ あることが好ましく、さらに好ましくは $1100\sim1200^\circ\text{C}$ である。また、焼成時間は、好ましくは $1\sim8$ 時間程度である。焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にあるため、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。本実施形態においては、焼成条件を上記条件に制御することにより、セラミックス粒子の平均粒子径を制御し、緻密な焼結体を得られ、 Q_{max} を向上させることができるという利点がある。

【0060】

焼成温度が低すぎると焼結が不十分となる傾向にあり、圧電セラミックスとしての機能が不十分となる傾向にある。焼成温度が高すぎると Bi が蒸発し、組成のずれが起こったり、セラミックス粒子の平均粒子径が大きくなり過ぎるため、 Q_{max} が低下する傾向にある。焼成時間が短すぎると、焼結が不十分となる傾向にあり、焼結時間が長すぎると、平均粒子径が大きくなり過ぎたり、 Bi が蒸発し、空孔の肥大化が起こったりするため、 Q_{max} が低下する傾向にある。なお、焼成は、大気中に行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

【0061】

なお、脱バインダー工程と焼成工程とは連続して行っても良く、別々に行っても良い。

【0062】

次いで、焼成により得られた圧電セラミックスの焼結体を薄板状に切断し、焼結体薄板とし、ラップ研磨により表面加工を行う。焼結体の切断に際しては、カッター、スライサーまたはダイシングソー等の切断機を用いて行うことができる。

【0063】

次いで、薄板状の焼結体の両面に、分極処理用の仮電極を形成する。仮電極を構成する導電材は特に限定されないが、塩化第二鉄溶液によるエッチング処理によって容易に除去できることから、 Cu が好ましい。仮電極の形成には、真空蒸着法やスパッタリングを用いることが好ましい。

【0064】

次いで、分極処理用の仮電極を形成した薄板状の焼結体について分極処理を行う。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は $150\sim300^\circ\text{C}$ 、分極時間は $1\sim30$ 分間、分極電界は焼結体の抗電界の 1.1 倍以上とすればよい。

【0065】

次いで、分極処理を行った焼結体から、エッチング処理などにより、仮電極を除去し、所望の素子形状となるように切断し、振動電極3を形成する。振動電極3を構成する導電

材としては、特に限定されないが、Agなどを使用できる。振動電極の形成には、真空蒸着法やスパッタリングを用いることが好ましい。

このようにして本実施形態の圧電セラミックスレゾネータは製造される。

【0066】

本実施形態においては、圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータにおいて、24 MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることができる。

【0067】

なお、本実施形態においては、24 MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} について説明したが、本発明の圧電セラミックスレゾネータは、16~65 MHz程度の周波数帯域においても大きな Q_{max} を有し、16~65 MHz程度の周波数帯域でも好適に使用することができる。本発明によると、たとえば、16~25 MHz程度における Q_{max} を、好ましくは8以上、25~40 MHz程度（特に33 MHz）における Q_{max} を、好ましくは7以上、45~55 MHz程度（特に50 MHz）における Q_{max} を、好ましくは6.5以上、55~65 MHz程度（特に60 MHz）における Q_{max} を、好ましくは6以上とすることができる。

【0068】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0069】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る圧電素子として圧電セラミックスレゾネータを例示したが、本発明に係る圧電素子としては、圧電セラミックスレゾネータに限定されず、上記セラミックス粒子を有する圧電セラミックスで構成してある圧電体層を有するものであれば何でも良い。

【0070】

また、上述した実施形態では、副成分原料の添加時期を主成分原料と同時としたが、主成分原料をあらかじめ反応させ、反応物とした後に、副成分原料を添加することも可能である。

【実施例】

【0071】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0072】

実施例1

主成分原料である $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、および副成分原料である $MnCO_3$ を準備し、主成分原料については、主成分の最終組成が $(Sr_{0.9}La_{0.1})Bi_{4.015}Ti_{4.015}O_{15}$ となるように、副成分原料である $MnCO_3$ は含有量が0.5重量%となるようにそれぞれ秤量した。次に、純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて16時間混合し、十分に乾燥を行い、混合粉体を得た。

【0073】

得られた混合粉体を、仮成形し、空气中、800℃で2時間仮焼を行い仮焼物を作製した。次に、得られた仮焼物に純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて微粉碎を行い、乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を作製した。なお、微粉碎においては、微粉碎を行う時間および粉碎条件を変えることにより、それぞれ粒子径(D50径)の異なる圧電セラミックス原料粉末を得た。なお、各圧電セラミックス原料粉末の粒子径(D50径)は、個数積算分布における50%径をレーザー光回折法により行うことにより求めた。

【0074】

それぞれ粒子径の異なる圧電セラミックス原料粉末にバインダーとして純水を6重量%添加し、プレス成形して、縦40mm×横40mm×厚み13mmの仮成形体とし、この仮成形体を真空パックした後、245MPaの圧力で静水压プレスにより成形した。

【0075】

次に、上記の成形体を1100～1225℃の各温度で焼成し、焼結体を得た。次いで、この焼結体を切断した後、ラップ研磨により表面加工を行い、縦30mm×横30mm×厚み0.30mmとした。

【0076】

上記にて切断を行った焼結体の両面に真空蒸着法により分極処理用のCu電極を形成し、250℃のシリコンオイルバス中で $1.5 \times E_c$ (MV/m)以上の電界を1分間印加して、分極処理を施した。なお、 E_c は250℃における各焼結体の抗電界である。

【0077】

次に、分極処理を行った焼結体から、塩化第二鉄溶液を用いてCu電極をエッチング除去し、その後、焼結体を再度ラップ切断し、縦2.5mm×横2.0mm×厚み0.25mmの圧電セラミックス試料を得た。

【0078】

この圧電セラミックス試料の両面の中央に直径8mm、厚さ1μmのAg電極を真空蒸着法により形成し、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を得た。

【0079】

セラミックス粒子の粒子径の測定

圧電体層を構成するセラミックス粒子の粒子径の測定を行った。粒子径の測定は、まず、得られた圧電セラミックスレゾネータ試料を振動電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨し、研磨面について走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行い、コード長さ測定法によりセラミックス粒子の形状を球と仮定して算出した。SEMの視野は $23 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ であり、1サンプルにつき5枚以上のSEM写真を使用し、各SEM写真について、各SEM写真の中央で角度60°で交わる直線を6本引き、その直線上の粒子について、コード長(L3)を測定し、平均粒子径を求めた。なお、平均粒子径を求める際に、平均コード長(L3(ave))に乗じた定数kは、 $k=1.5$ とした。図4に、本実施例において粒子径測定に使用したSEM写真の一例を示す。このSEM写真は、コード長さ測定法による平均粒子径が $1.83 \mu\text{m}$ であった試料のSEM写真である。

【0080】

Q_{max} の測定

上記にて作製した圧電セラミックス試料について、インピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製、HP4194A)を使用し、厚み縦振動の三次高調波モード(24MHz)でインピーダンス特性を測定することにより、 Q_{max} を求めた。 Q_{max} は、好ましくは8以上を良好とした。

【0081】

図5は、本実施例において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

【0082】

図5より、セラミックス粒子の平均粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 程度までは、平均粒子径の増加に伴い Q_{max} の値は大きくなっていくが、平均粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 程度より大きくなると、逆に、平均粒子径の増加に伴い、 Q_{max} の値が小さくなっていく傾向が確認できた。

【0083】

この結果より、圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

【0084】

本実施例においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3 \sim 3.6 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

【0085】

実施例2

主成分のSrとLaの比を変更し、主成分の最終組成を $(\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07})\text{Bi}_{4.015}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

【0086】

図6は、本実施例において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

【0087】

図6より、SrとLaの比を変更し、主成分の組成を $(\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07})\text{Bi}_{4.015}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した場合においても、実施例1と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

【0088】

本実施例においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.0 \sim 3.7 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.7 \sim 2.5 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

【0089】

実施例3

主成分原料として、 La_2O_3 の代わりに Gd_2O_3 を使用し、主成分の最終組成を $(\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{Bi}_{4.015}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

【0090】

図7は、本実施例において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

【0091】

図7より、主成分の組成を $(\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{Bi}_{4.015}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例3の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例1、2と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

【0092】

本実施例においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8 \sim 4.6 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3 \sim 3.3 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

【0093】

実施例4

副成分原料である MnCO_3 の含有量を0.6重量%とした以外は、実施例1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

【0094】

図8は、本実施例において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

【0095】

図8より、主成分の組成を $MnCO_3$ の含有量を0.6重量%としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例4の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例1～3と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

【0096】

本実施例においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8 \sim 4.7 \mu m$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3 \sim 4.2 \mu m$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの斜視図である。

【図2】図2は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの断面図である。

【図3】図3は本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径の測定方法を説明するための図である。

【図4】図4は本発明の実施例における実施例1の圧電セラミックスの圧電体層のSEM写真である。

【図5】図5は本発明の実施例における実施例1のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフである。

【図6】図6は本発明の実施例における実施例2のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフである。

【図7】図7は本発明の実施例における実施例3のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフである。

【図8】図8は本発明の実施例における実施例4のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{max} との関係を示すグラフである。

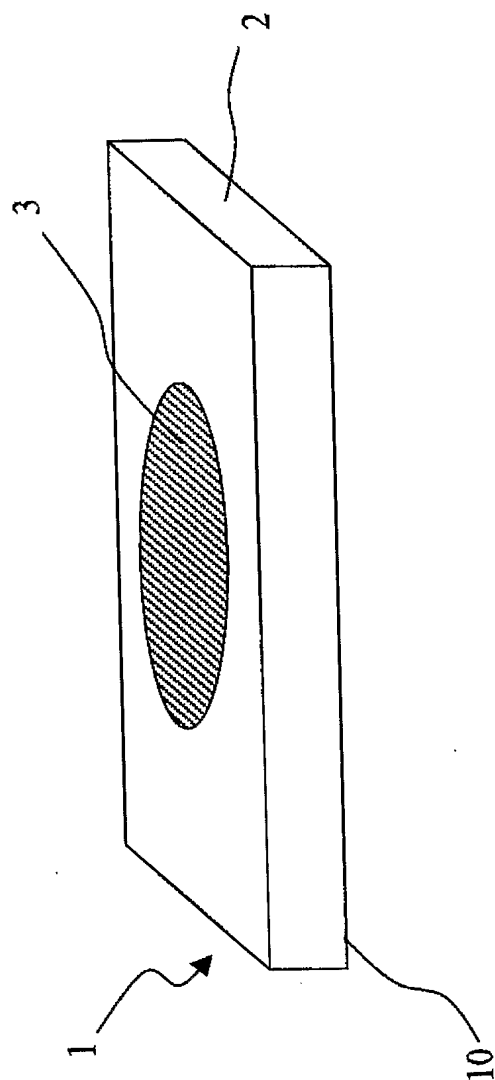
【符号の説明】

【0098】

- 1… 圧電セラミックスレゾネータ
- 10… レゾネータ素子本体
- 2… 圧電体層
- 3… 振動電極

【書類名】 図面
【図 1】

図 1



【図 2】

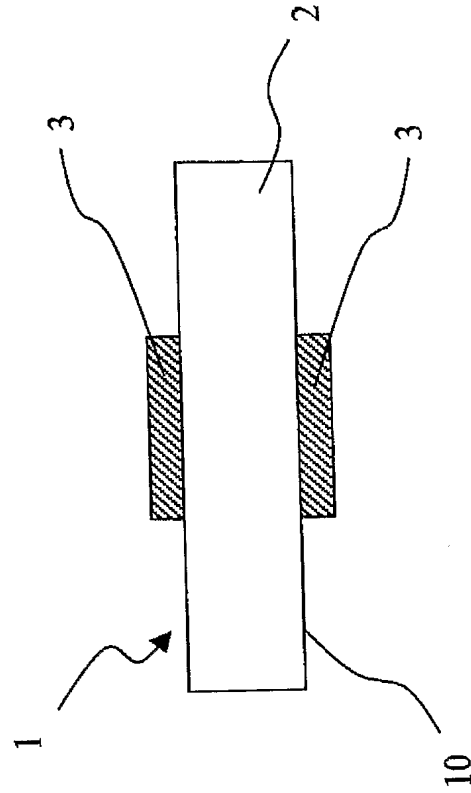
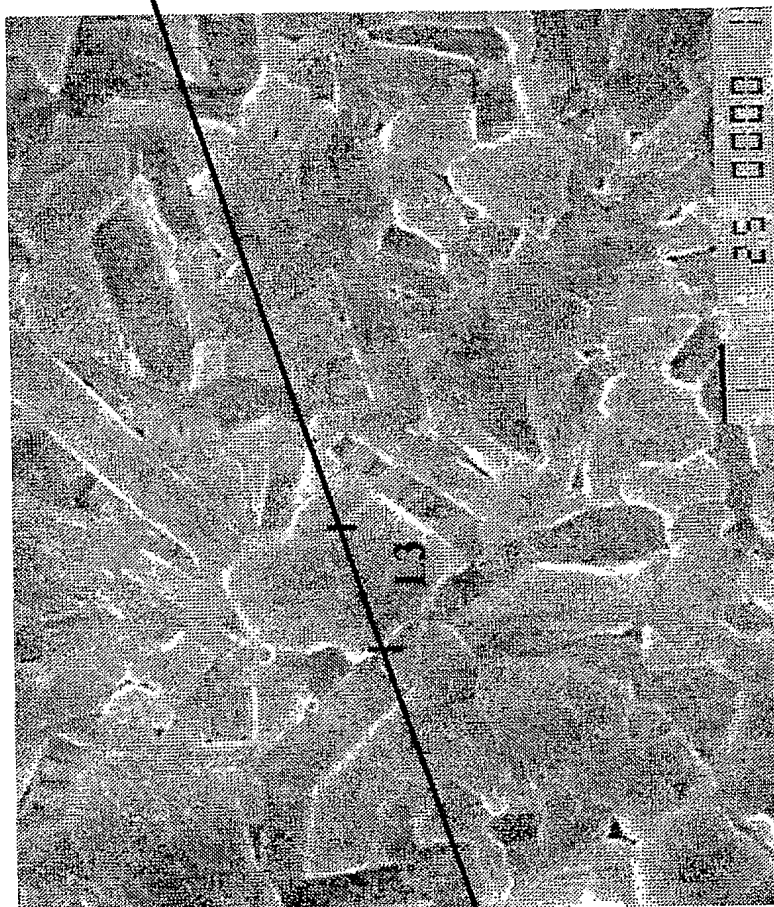


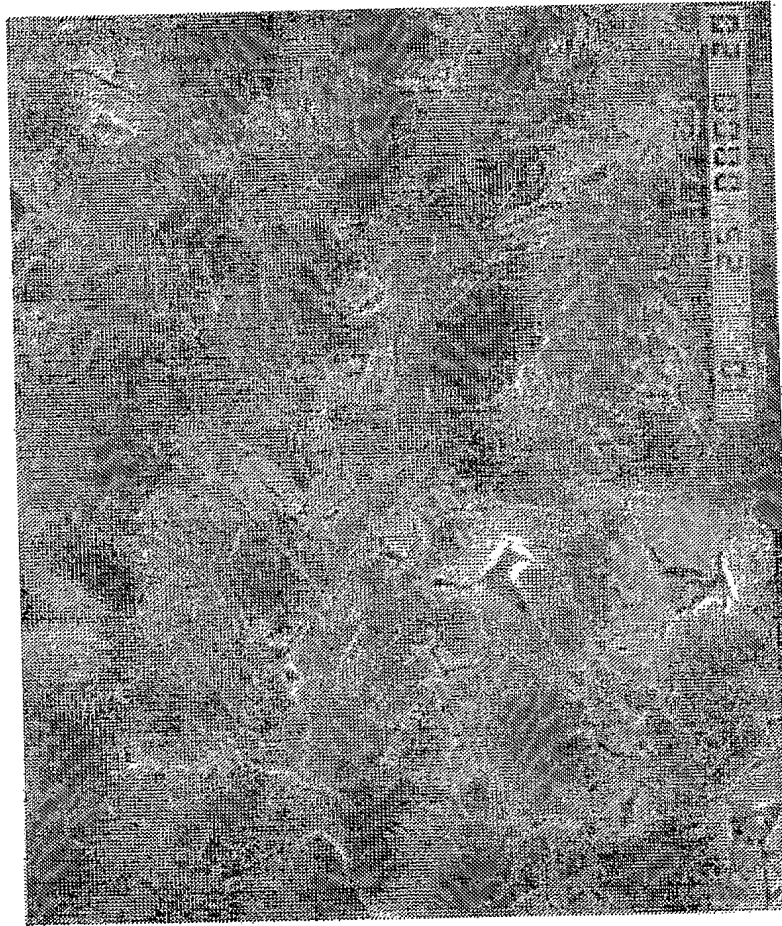
図 2

【図 3】



3
図

【図 4】



4
図

【図 5】

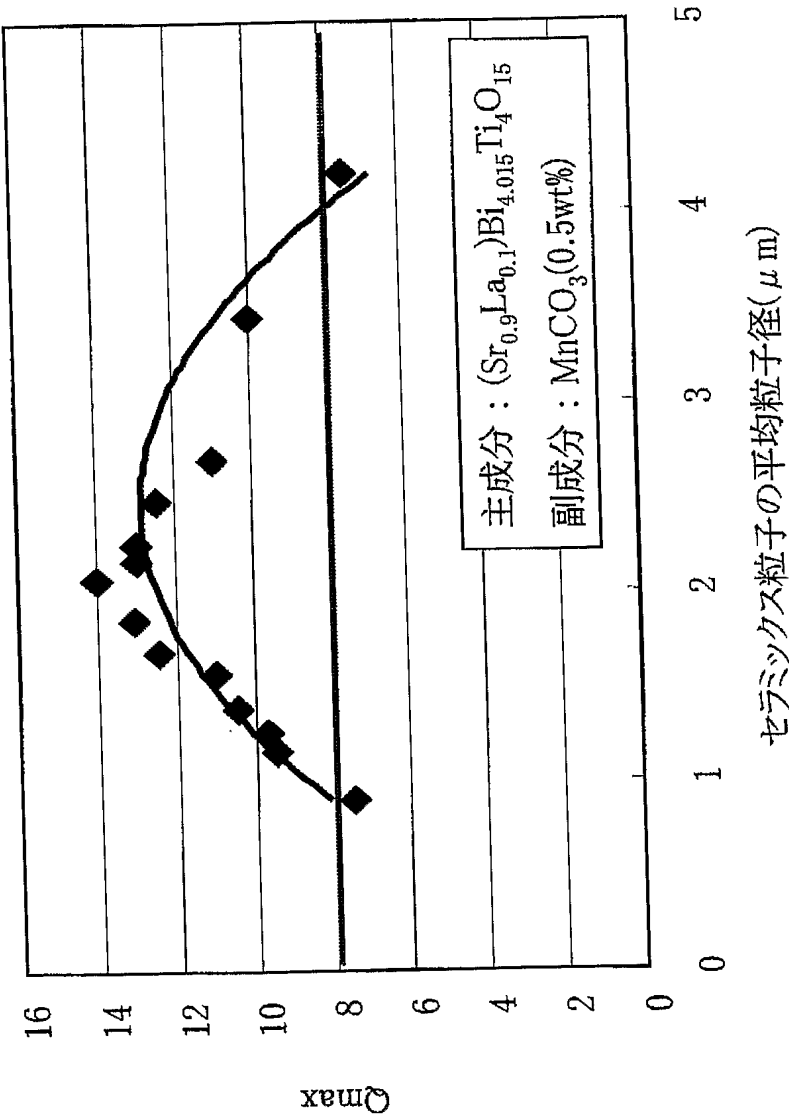
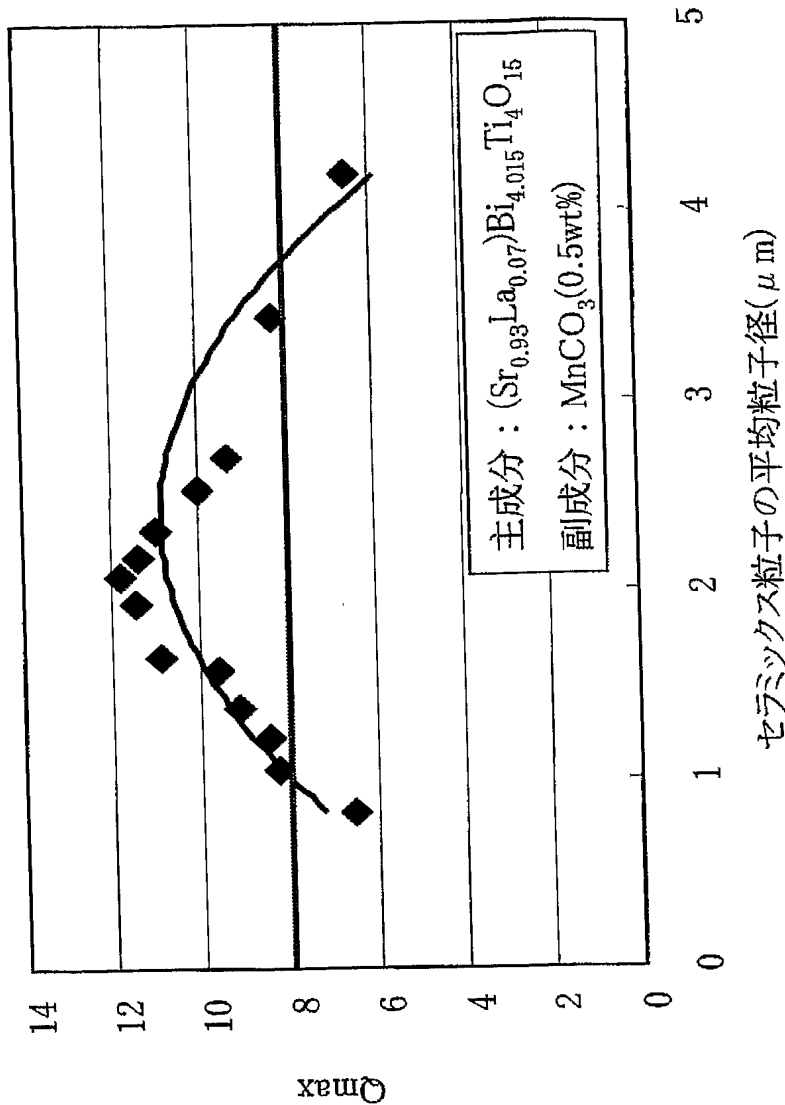


図 5

【図 6】

図 6



【図 7】

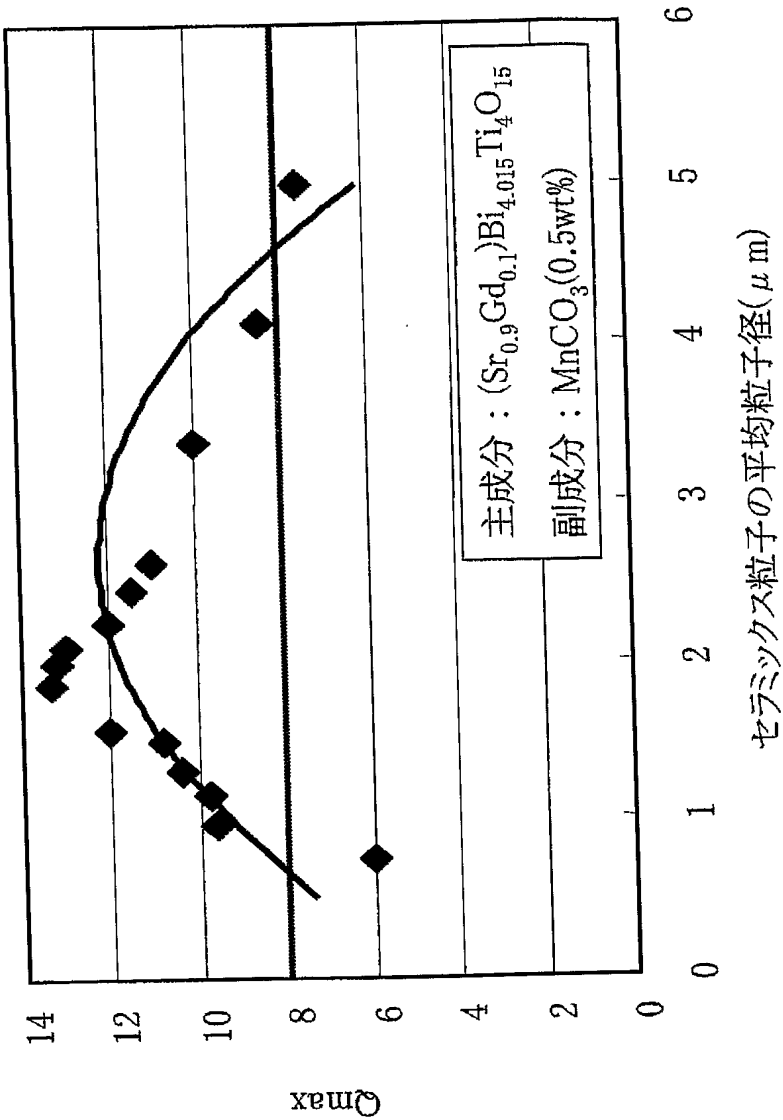


図 7

【図 8】

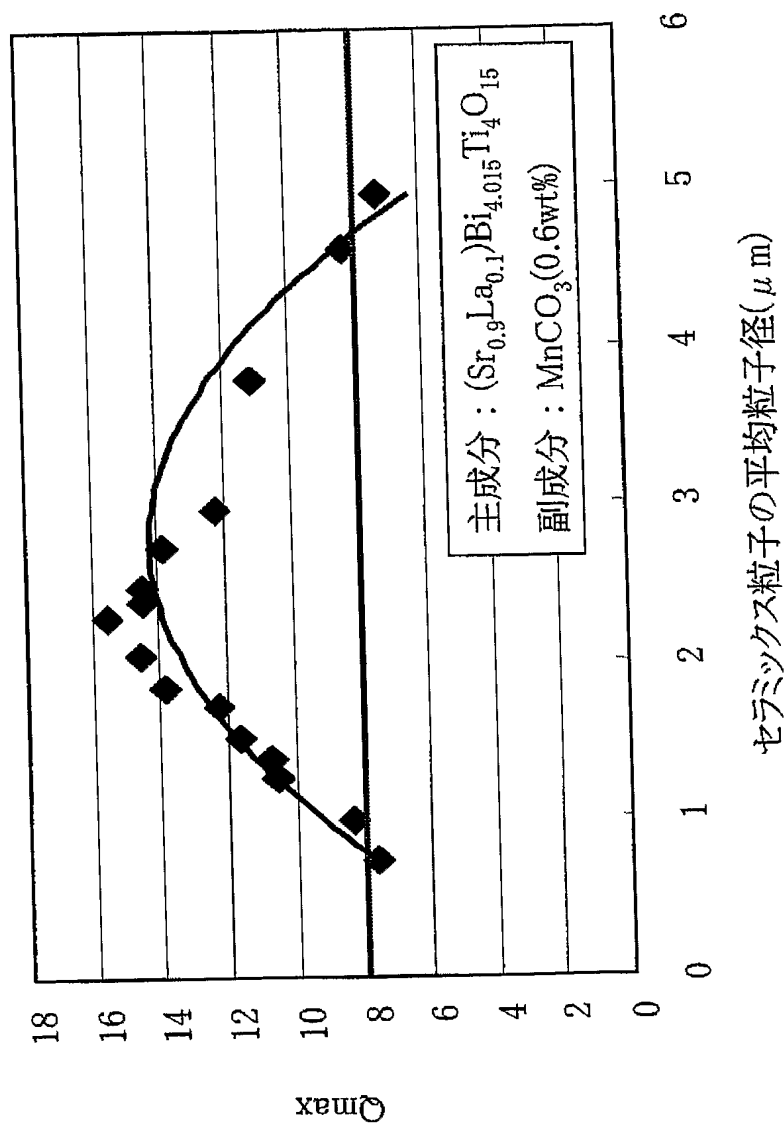


図 8

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 厚み縦振動の三次高調波モード、比較的高い周波数帯域（たとえば16～65 MHz）における厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックス、およびその圧電セラミックスを圧電体として有するレゾネータなどの圧電素子を提供すること。

【解決手段】 少なくともSr、Ln（ただし、Lnはランタノイド元素）、Bi、Ti およびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶（ M^{II} はSrおよびLnで構成される元素）を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を含有するセラミックス粒子を有する圧電セラミックスであり、該セラミックス粒子のコード長さ測定法による平均粒子径が、0.8～4.7 μm である圧電セラミックス、およびその圧電セラミックスを圧電体として有する圧電素子。

【選択図】 図5

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 9
受付番号	5 0 3 0 2 1 2 0 8 5 6
書類名	特許願
担当官	神田 美恵 7 3 9 7
作成日	平成 1 6 年 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
【氏名又は名称】	T D K 株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】	100117927
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル
【氏名又は名称】	佐藤 美樹

特願 2 0 0 3 - 4 2 7 3 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

T D K 株式会社